

Attorney's Docket No.: 006854.P001

Patent

UNITED STATES PATENT APPLICATION

For

**A METHOD FOR PREPARING A CHLORINE DIOXIDE BLOCK-
REMOVING AGENT IN OIL WELLS**

Inventors:

Zhanyuan Hao

Dong Hao

Prepared by:

BLAKELY, SOKOLOFF, TAYLOR & ZAFMAN, LLP
12400 WILSHIRE BOULEVARD
SEVENTH FLOOR
LOS ANGELES, CALIFORNIA 90025-1026
(408) 720-8300

Attorney Docket No.: 006854.P001

"Express Mail" mailing label number: EV 336589264 US

Date of Deposit: November 10, 2003

I hereby certify that I am causing this paper or fee to be deposited with the United States Postal Service "Express Mail Post Office to Addressee" service on the date indicated above and that this paper or fee has been addressed to the Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia, 22313-1450.

Linda K. Brost

(Typed or printed name of person mailing paper or fee)

Linda K. Brost

(Signature of person mailing paper or fee)

November 10, 2003

(Date signed)

摘要

一种油田井下合成二氧化氯解堵剂的方法，包括：通过高压注入泵将氯酸盐水溶液和可溶于水并产生氢离子的酸性物质水溶液快速注入到油、水井下，使它们在井下反应生成二氧化氯。本发明通过在井下合成二氧化氯解堵剂，可有效地解除各种高分子聚合物和微生物等对油层造成的堵塞。本发明可以避免二氧化氯气体逸出产生爆炸的危险及对人体的伤害。同时，具有降低二氧化氯对设备、管道腐蚀的功能。适用于油、水井，压裂、堵水调剖等措施井的解堵，及三次采油注聚井、采出井的解堵，可使油井增产、水井增注，降低采油成本，提高采油率。

权利要求书

- 1、一种油田井下合成二氧化氯解堵剂的方法，包括：
 - a 提供一种主剂溶解罐(1)，将氯酸盐或稳定性二氧化氯加入主剂溶解罐(1)内，加水充分溶解，备用；
 - b 提供一种辅剂溶解槽(2)，将可溶于水并产生氢离子的酸性物质加入辅剂溶解槽(2)内，加水充分溶解，备用；
 - c 提供一种设有上水管线(4)和出水管线(5)的高压注入泵(3)，所述的上水管线(4)与上述的主剂溶解罐(1)直接连接，并通过设在辅剂溶解槽(2)上的压力泵(7)与辅剂溶解槽(2)连接；
 - d 启动高压注入泵(3)和压力泵(7)，将主剂溶解罐(1)中的溶液和辅剂溶解槽(2)中溶液通过所述的上水管线(4)进入高压注入泵(3)加压后，通过高压注入泵(3)的出水管线(5)注入油(水)井(6)井下，从而使所述的氯酸盐和所述的酸性物质在井下反应生成二氧化氯解堵剂。
- 2、按照权利要求1所述的方法，其中，所述的在井下生成二氧化氯水溶液的浓度控制在200mg/L至5000mg/L之间。
- 3、按照权利要求1所述的方法，其中，所述的氯酸盐水溶液和酸性物质水溶液的混合可以在高压注入泵上水管线的任何部位进行。
- 4、按照权利要求1所述的方法，其中，所述的氯酸盐选自由下述盐组成的一组：一价和二价金属阳离子的氯酸盐和一价和二价金属阳离子的亚氯酸盐。
- 5、按照权利要求4所述的方法，其中，所述的氯酸盐包括氯酸钠和氯酸钾，所述的亚氯酸盐包括亚氯酸钠和亚氯酸钾。
- 6、按照权利要求1所述的方法，其中，所述的酸性物质选自由下述盐组成的一组：可溶于水并产生氢离子的一元、二元和三元酸，可溶于水并产生氢离子的酸式无机和有机盐。
- 7、按照权利要求6所述的方法，其中，所述的一元酸包括盐酸、氢氟酸、氨基磺酸、蚁酸、乳酸和醋酸；所述的二元酸包括草酸和酒石酸；所述的三元酸包括磷酸和柠檬酸；所述的酸式盐包括酸式硫酸盐、酸式磷酸盐、酸式碳酸盐和酸式酒石酸盐。
- 8、按照权利要求7所述的方法，其中，所述的酸为磷酸，所述的酸式盐为磷酸一氢钠、磷酸二氢钠或酒石酸氢钠。
- 9、按照权利要求1所述的方法，其中，所述的辅剂溶解槽(2)中进一步含有一种防膨剂。
- 10、按照权利要求9所述的方法，其中，所述的防膨剂为氯化钾或氯化氨。
- 11、按照权利要求1所述的方法，其中，所述的辅剂溶解槽(2)中进一步含有一种缓蚀剂。
- 12、按照权利要求11所述的方法，其中，所述的缓蚀剂为磷酸三钠、氢氧化钠或三聚磷酸钠。

说明书

油田井下合成二氧化氯解堵剂及其解堵方法

发明所属技术领域

本发明涉及一种在油田井下合成二氧化氯解堵剂的方法。

背景技术

采油工业是一门多学科复杂的系统工程，保持注水井和油井的畅通，使水不断注入，原油不断被驱替出来，是采油工程的中心环节。但油、水井却常常被堵塞。堵塞物大致有四种：一是无机盐（碳酸盐、硅酸盐等）；二是生物菌团；三是微生物菌体还会引起钢材的腐蚀，生成硫化亚铁并进入油层产生堵塞；四是在钻井、压井、修井、压裂和堵水调剖等施工过程中，以及三次采油聚合物驱等都要大量使用各类高分子聚合物，都会在不同程度上对地层渗透性造成损害，形成堵塞。

目前，普遍采用的酸化解堵工艺中使用的酸液对地层矿物和常规无机堵塞物具有不同程度的溶蚀能力，能够解除绝大部分无机物对地层造成的渗透性损害。但对聚合物堵塞、生物堵塞解堵效果很差，甚至根本不起作用。

据有关文件介绍，美国等国家在八十年代末开始研究将二氧化氯技术应用于油田的解堵开发中，增产、增注效果显著。我国亦于九十年代，许多油田和科研院校都投入了大量人力、物力进行研究，但是，都由于二氧化氯气体逸出有爆炸的危险，对人体易造成伤害，加之二氧化氯的强氧化作用对油田的设备和管道腐蚀问题难以解决，所以一直未能进入现场推广应用。

发明目的

本发明的目的在于克服上述已有技术的不足和缺陷，提供一种在油田井下合成二氧化氯解堵剂的方法，利用在井下生成的二氧化氯的强氧化性能，使聚丙烯酰胺、胍胶、胍胶等高分子聚合物氧化分解，粘度下降，流动性变好而易于排出；还可以迅速杀灭各种生物菌体，从而实现油、水井解堵的目的。

发明简述

本发明涉及一种油田井下合成二氧化氯解堵剂的方法，包括：

- a 提供一种主剂溶解罐 1，将氯酸盐或稳定性二氧化氯加入主剂溶解罐 1 内，加水充分溶解，备用；
- b 提供一种辅剂溶解槽 2，将可溶于水并产生氢离子的酸性物质加入辅剂溶解槽 2 内，加水充分溶解，备用；
- c 提供一种设有上水管线 4 和出水管线 5 的高压注入泵 3，所述的上水管线 4 与上述的主剂溶解罐 1 直接连接，并通过设在辅剂溶解槽 2 上的压力泵 7 与辅剂溶解槽 2 连接；
- d 启动高压注入泵 3 和压力泵 7，将主剂溶解罐 1 中的溶液和辅剂溶解槽 2 中的溶液通过所述的上水管线 4 进入高压注入泵 3 加压后，通过高压注入泵 3 的出水管线 5 注入油（水）井 6 井下，从而使氯酸盐和可溶于水并产生氢离子的酸性物质在井下反应生成二氧化氯解堵剂。

按照本发明所述的油田井下合成二氧化氯解堵剂的方法，其中，所述的在井下生成二氧化氯水溶液的浓度控制在 200mg/L 至 5000mg/L 之间。

按照本发明所述的油田井下合成二氧化氯解堵剂的方法，其中，所述的氯酸盐溶液和磷酸或各种酸式磷酸盐溶液的混合可以在高压注入泵上水管线的任何部位进行。

按照本发明所述的油田井下合成二氧化氯解堵剂的方法，其中，所述的氯酸盐选自由下述盐组成的一组：一价和二价金属阳离子的氯酸盐和一价和二价金属阳离子的亚氯酸盐。

按照本发明所述的油田井下合成二氧化氯解堵剂的方法，其中，所述的氯酸盐包括氯酸钠和氯酸钾，所述的亚氯酸盐包括亚氯酸钠和亚氯酸钾。

按照本发明所述的油田井下合成二氧化氯解堵剂的方法，其中，所述的酸性物质选自由下述盐组成的一组：可溶于水并产生氢离子的一元、二元和三元有机和无机酸，可溶于水并产生氧离子的酸式无机和有机盐。

按照本发明所述的油田井下合成二氧化氯解堵剂的方法，其中，所述的一元酸包括盐酸、氢氟酸、氨基磺酸、蚁酸、乳酸和醋酸；所述的二元酸包括草酸和酒石酸；所述的三元酸包括磷酸和柠檬酸；所述的酸式盐包括酸式硫酸盐、酸式磷酸盐、酸式碳酸盐和酸式酒石酸盐。

附图简要说明

图 1 为本发明方法所采用的设施布置示意图；图中，1 表示主剂溶解罐，2 表示辅剂溶解槽，3 表示高压注入泵，4 表示高压注入泵的上水管线，5 表示高压注入泵的出水管线，6 表示油（水）井，7 表示辅剂压力泵，8 表示辅剂流量计。

本发明的详细说明

本发明提供了一种油田井下合成二氧化氯解堵剂的方法，包括：

- a 提供一种主剂溶解罐 1，将氯酸盐或稳定性二氧化氯加入主剂溶解罐 1 内，加水充分溶解，备用；
- b 提供一种辅剂溶解槽 2，将可溶于水并产生氢离子的酸性物质加入辅剂溶解槽 2 内，加水充分溶解，备用；
- c 提供一种设有上水管线 4 和出水管线 5 的高压注入泵 3，所述的上水管线 4 与上述的主剂溶解罐 1 直接连接，并通过设在添加剂槽 2 上的压力泵 7 与辅剂溶解槽 2 连接，
- d 启动高压注入泵 3 和压力泵 7，将主剂溶解罐 1 中的溶液和辅剂溶解槽 2 中溶液通过所述的上水管线 4 进入高压注入泵 3 加压后，通过高压注入泵 3 的出水管线 5 注入油（水）井 6 井下，从而使氯酸盐和可溶于水并产生氢离子的酸性物质在井下反应生成二氧化氯解堵剂。

按照本发明的方法，其中，所述的在井下生成二氧化氯水溶液的浓度控制在 200mg/L 至 5000mg/L 之间。

按照本发明的方法，其中，所述的氯酸盐溶液和磷酸或各种酸式磷酸盐溶液的混合可以在高压注入泵上水管线的任何部位进行。

按照本发明的方法，其中，所述的氯酸盐选自由下述盐组成的一组：一价和二价金属阳离子的氯酸盐和一价和二价金属阳离子的亚氯酸盐；优选氯酸钠，氯酸钾，亚氯酸钠和亚氯酸钾，特别优选氯酸钠和亚氯酸钠。

本发明方法中，溶液中的氢离子（ H^+ ）是生成二氧化氯的必要组份。按照本发明的方法，其中，所述的酸性物质选自由下述盐组成的一组：可溶于水并产生氢离子的一元、二元

和三元有机和无机酸，可溶于水并产生氢离子的酸式无机和有机盐。

按照本发明的方法，其中，所述的一元酸包括盐酸、氢氟酸、氨基磺酸、蚁酸、乳酸和醋酸；所述的二元酸包括草酸和酒石酸；所述的三元酸包括磷酸和柠檬酸；所述的酸式盐包括酸式硫酸盐、酸式磷酸盐、酸式碳酸盐和酸式酒石酸盐。

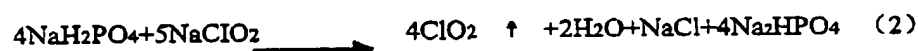
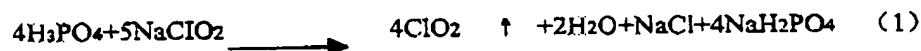
本发明方法中，优选使用磷酸或酸式磷酸钠，如磷酸二氢钠或磷酸一氢钠作为本发明方法的酸性物质。

本发明方法中，为了防止粘土的膨胀作用，在所述的酸性物质溶液中进一步加入一种防膨剂，例如氯化钾或氯化钙。

本发明方法中，为了防止对输送管线和容器的腐蚀作用，在所述的酸性物质溶液中进一步加入一种缓蚀剂，所述的缓蚀剂例如为磷酸三钠、氢氧化钠、三聚磷酸钠等。

本发明方法中，还可以进一步加入一种表面活性剂，优选是非离子表面活性剂以及碳酸氢钠等。

本发明方法中，氯酸盐和酸性物质在井下反应，生成并释放出二氧化氯，从而起到解堵的作用。在使用次氯酸钠作为氯酸盐以及使用磷酸或磷酸二氢钠作为酸性物质时，其反应方程式分别如下：



对于本领域的普通技术人员来说，其他氯酸盐或亚氯酸盐和其他酸性物质反应生成二氧化氯的反应方程式是很清楚的，在此不一一赘述。

按照本发明方法，氯酸盐和可溶于水并产生氢离子的酸性物质在井下发生化学反应，逐步生成二氧化氯，从而利用二氧化氯的强氧化性能，使聚丙烯酰胺、田菁胶、胍胶等各种高分子聚合物氧化分解，粘度下降，流动性变好，易于排出；同时，二氧化氯还能快速杀灭硫酸盐还原菌、腐生菌、铁细菌等微生物菌体，从而达到解除聚合物和生物堵塞的目的。

本发明方法中，氯酸盐的用量是根据井下所需二氧化氯的含量，及上述(1)(2)反应方程式计算决定的。

可溶于水并产生氢离子的酸性物质的用量是根据主剂中亚氯酸钠的含量，及上述(1)(2)反应方程式计算决定的。

在井下生成二氧化氯的浓度是根据聚合物的不同及微生物堵塞的程度由油田现场分析确定的。

每口井作业时，所需注入的解堵剂（二氧化氯）总量应根据下式计算

$$W_{\text{总}} = \pi R^2 \cdot r \cdot H$$

W—所需解堵剂溶液总量

R—解堵半径

H—油层厚度

r—油层孔隙度

按照本发明方法，在井下生成二氧化氯的浓度一般控制在 200mg/L 至 5000mg/L 之间。如果二氧化氯的浓度太低会影响解堵效果，而浓度太高则会影响施工安全。

下面结合附图及实施例对本发明进行进一步的说明。

油田井下合成二氧化氯解堵剂以及实现解堵的方法的具体操作步骤如下：

- a 将主剂根据现场设计用量加入主剂溶解罐 1 中，按比例加水充分溶解后，备用；
- b 将辅剂（主要是可溶于水并能在水溶液中产生氢离子的酸性物质，以及其他辅剂，如果需要的话，例如防膨剂，如氯化钾或氯化氨；缓蚀剂，如磷酸三钠、氢氧化钠、三聚磷酸钠等；以及表面活性剂和碳酸氢钠等。）按设计用量倒入辅剂槽溶解槽 2 中，备用；
- c 将主剂溶解罐 1 和辅剂溶解槽 2 用管道并联后接至高压注入泵的上水管线 4；
- d 将高压注入泵 3 的出水管线 5 接至油（水）井 6；
- e 同时启动高压注入泵 3 和辅助剂压力泵 7，主剂溶解罐 1 中的溶液和经过辅剂流量计 8 控制的辅剂溶解槽 2 中的辅剂混合进入高压注入泵 3 的上水管线 4，经高压注入泵 3 加压后，通过高压注入泵的出水管线 5，注入油（水）井 6；
- f 当解堵剂按设计总用量全部注入井下后，再用顶替液将井筒中的解堵剂溶液全部挤入油层，关井，解堵剂在井下反应解堵。

本发明方法中，所述的主剂（氯酸盐，例如亚氯酸钠）

普通油（水）井关井 24 小时都反排，反排后即可投入正常使用。反排是采油厂采油工的任务。

按照本发明的方法，由于二氧化氯的合成主要是在井下完成的，所以可避免二氧化氯气体逸出对人体造成伤害，及产生爆炸的危险。同时也减轻了强氧化剂二氧化氯对油田设备和管道的腐蚀，完全可以达到腐蚀速率 $<15\text{mg}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ 的要求。

实施例

胜利油田 F26—6 低渗透率油井，堵塞后几次酸化解堵无效（不出油），关井长达一年零四个月。油田现场工程师认为，堵塞物虽有部分无机盐类，但主要是在近井底地带的聚丙烯酰胺和生物菌团造成的。于是决定与油田常规的酸化解堵方法相结合，采用本发明的油田井下合成二氧化氯解堵剂实现解堵。用土酸降解无机盐堵塞物，用本发明方法降解聚合物和微生物堵塞。在油田室内评价的基础上，现场分析认为井下二氧化氯解堵剂的浓度应为 $1000\text{mg}/\text{L}$ — $1200\text{mg}/\text{L}$ 。由二氧化氯的浓度根据反应方程（1）和（2）计算出了本发明方法中主剂溶液中亚氯酸钠的含量，以及与之对应的辅剂中磷酸的含量。

采油工程师根据油层的厚度、孔隙度、解堵半径及计算公式，确认 F26—6 井解堵需用土酸 15m^3 ，本发明方法中的合成解堵剂的溶液 15m^3 。主剂（亚氯酸钠）溶液用每 30kg 亚氯酸钠溶解于 1m^3 中而制备得到。辅剂（磷酸）则按 1m^3 主剂溶液加 20kg 辅剂，通过添加剂流量计控制连续均匀地和主剂溶液一同进入井下。

1999 年 7 月 10 日，采用本发明的方法，对 F26—6 井实施解堵作业后，产液量由不出液上升到初期日产 4.5 吨，一年内累计增油达 1011 吨。解堵效果见附表。

F26-6 井解堵效果统计					
年份	月	动液面	液量	含水	备注
1998	2	2096	0.5	0.5	
	3	230 (静液面)		0.5	间关
	4				4—6 月间关
	6	1870	4		检泵
					7—1999 年 6 月间关最高静液面 210 米
1999	6				星源作业队冲砂液量 40 方, 打粉 3 根油管, 刮管 3356.6, 7—10 日复合解堵, 下泵 44/2099。
	7	2029	4.5	0.5	44/2099
	8	1958	3.5	0.5	
	9	2010	3.1	0.5	
	10	372 (静)	2.4	0.5	水洗井 30 方, 油管 39 断, 检管. 44/2074
	11	1971	2.8	0.5	
	12	2028	2.1	0.5	
2000	1	2001	2.3	0.5	
	2	1768	2.6	0.5	
	3	1845	3.6	0.5	
	4	2033	3.5	0.5	5—11 日检泵
	5	2068	3.3	0.5	

按照本发明方法, 主剂水溶液和辅剂水溶液同时注入到井下时, 按照设定的数量合成足够浓度的二氧化氯, 不会产生气体逸出, 不会对人体造成伤害或发生爆炸, 使用简单, 安全可靠; 因其产生的二氧化氯具有可控性, 在一定时间内, 不断地释放出二氧化氯, 提高了解堵半径, 大大降低了二氧化氯对设备和管道的腐蚀。